

**RESERVOIR FOR STORING HYDROGEN**

**Patent number:** JP52020314  
**Publication date:** 1977-02-16  
**Inventor:** GAMO KOJI; others: 02  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- international: C01B1/00; H01M8/22; C22C14/00; F17C11/00  
- european:  
**Application number:** JP19750096367 19750807  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP52020314**

**PURPOSE:** To provide a hydrogenated metal suitable for a reservoir in or from which hydrogen of a fuel cell, a hydrogen electrode, an internal combustion hydrogen engine or the like is stored or supplied.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



## 特 許 願 (17)

昭和 50 年 8 月 7 日

特許庁長官殿

1 発 明 の 名 称  
水素貯蔵体

2 発 明 者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 ガ 橋 モ 生 勉 孝 治  
(ほか2名)

3 特 許 出 願 人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名 称 (582) 松下電器産業株式会社  
代 表 者 松 下 正 治

4 代 理 人 〒 571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男  
(ほか1名)  
(連絡先 電話(06)453-3111 特許分室)

5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 委 任 状
- (3) 願 書 副 本

1 通  
1 通  
1 通



50 096367

### 明 細 書

#### 1、発明の名称

水素貯蔵体

#### 2、特許請求の範囲

所定の水素ガス圧および作用温度の組合せにおいて水素ガスを吸収し、他の水素ガス圧および作用温度の組合せにおいて水素ガスを放出する水素貯蔵体が、チタン-マンガン-コバルト系合金からなることを特徴とする水素貯蔵体。

#### 3、発明の詳細な説明

本発明は、所定の水素ガス圧および作用温度の組合せにおいて水素ガスを吸収し、他の水素ガス圧および作用温度の組合せにおいて水素ガスを放出する水素貯蔵体に関する。

本発明に係る水素貯蔵体は、水素の貯蔵、保持および輸送が可能で、これを利用した水素ガス圧力容器、燃料電池、水素電極、内部燃焼水素エンジン、冷凍器、水素精製装置、圧縮器等は、従来のものに比べ、コストの節減、安全性の向上、設備のコンパクト化、特性の向上等多くの利点を有

するものである。

従来より水素の貯蔵、保持、輸送の方法で最も安全で有利なものは、金属水素化物を利用する方法であるといわれてきた。これは、金属水素化物の水素密度は高く、液体水素のそれと同程度のももあり、重量的にもボンベにつめた水素ガスよりも有利であり、また耐圧や水素脆性の点で問題がないから容器に特別なものを必要とせず、長時間貯蔵、保持、輸送が可能である等、すぐれた特長を有するからである。

これらの利点のため、従来より種々の金属水素化物が提案されてきた。例えば米国特許第3315479号では、Mg-Ni合金、同第3375676号では、Mg-Cu合金、同第3505414号や第3516263号では、Fe-Ti合金、特開昭49-118600号では、Ti-Ni合金が提案されている。しかし、従来のこれらの金属水素化物は、大抵の場合、熱力学的に非常に安定である為、高い温度、例えば200℃以上で長時間加熱、脱ガス処理あるいは水素還元処理を施してから水素ガスを数十気圧加

### ① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 52-20314

④公開日 昭52.(1977) 2.16

②特願昭 50-96367

②出願日 昭50.(1975) 8.7

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号 6579 41

7047 42

7018 34

7624 51

⑤日本分類

10 E14

64 H2

57 E23

14 C0

⑤Int.Cl<sup>2</sup>

C01B 1/00

H01M 8/22

C22C 14/00

F17C 11/00

え、長時間を要してはじめて、その水素化物を生成する。

またオランダ国特許 6901276号、同第 6906305号で提案された希土類金属との合金水素は、かんずく製造価格が高く、重量的にも問題がある為、工業的に使用するには不利であり、実用的ではない。

本発明は、前記従来の金属水素化物の多くの欠点を根本的に解決した全く新規で、実用的な水素貯蔵、保持、輸送用および燃料電池、水素電池、内部燃焼水素エンジン等の水素貯蔵、供給用の金属水素化物を提供するものである。

すなわち、本発明はチタン-マンガン-コバルト系合金相、例えば、 $TiMn_{0.8}Co_{0.2}$ が常温の下、水素ガス圧数気圧で、極めて容易に多量の水素を吸蔵し、しかも温度および圧力を適当に組合せると、上記物質は、遅やかに結合水素を放出することを見出したことに基づくものである。

Ti-Mn-Co系合金、例えば  $TiMn_{0.8}Co_{0.2}$  と気体の水素ガスを、常温（約 20℃）下、直接数気圧

従来の Ti-Ni 系、Ti-Fe 系等の既知物質においては、初期水素化の際に予め粉碎しておく必要があったが、本発明に使用する合金は、前記従来のものに比べ、予め粉碎する必要はなく、塊状のままでも十分であり、何等の前処理なしに、しかも常温で極めて容易に水素を吸蔵し、その結果、自然に崩壊して約 1μ の微粉末となる。

合金の製造は、アルゴン-クワトロ溶解等の直接溶解法により、最も容易に行われ、しかも均質な合金が得られる。得られた合金塊は、比較的もろく、機械的に容易に粉碎される。水素ガスがこのような合金塊上に導かれると、迅速に吸蔵され、例えば  $TiMn_{0.8}Co_{0.2} - H_{2.04}$  等の金属水素化物が生じる。これらの水素化された合金は、確実に粒径数 μ 以下の粉末となる。

Ti-Mn-Co系合金は、常圧では酸化物層、あるいは窒化物層を形成することなく、しかも水素ガス中の不純物の影響を受けることも少なく、遅やかに、容易に水素を吸蔵し、高い純度の水素を放出することが可能であり、水素の純化を行うことも

特開 4752-20314(2)

で接触させれば、この合金の全重量の約 2.0 重量%の水素を吸蔵し、比較的容易に、可逆的に水素を放出する。この時、水素は、合金分子 1 個当たり、約 2.0 原子吸蔵された。

次表に本発明チタン-マンガン-コバルト系合金の水素化物の若干の例を示す。この表から上記水素化物が極めて容易に多量の水素を吸蔵することが分かる。また、表には示していないが

Ti-Mn-Co 系合金の全重量の 30 重量%ないし 80 重量%のチタンと、全重量の 20 重量%ないし 70 重量%のマンガンとコバルトとの合金が上記の如く容易に水素を吸蔵することを確認した。

尚、表中の待ち時間は、常温（約 20℃）において、加圧水素圧 30 kg/cm<sup>2</sup> の下での値である。

合 金 $TiMn_{x}Co_{y}$	水 素 化 物 $TiMn_{x}Co_{y}H_{z}$	合金 1g 当たり 水素吸蔵量 (cc)	第 1 回水素化 までの待ち時間 (分)
$TiMn_{0.8}Co_{0.2}$	$TiMn_{0.8}Co_{0.2}H_{2.04}$	240	0.7
$TiMn_{0.5}Co_{0.5}$	$TiMn_{0.5}Co_{0.5}H_{1.56}$	183	2.1
$TiMn_{0.82}Co_{0.18}$	$TiMn_{0.82}Co_{0.18}H_{2.08}$	232	1.4

出来る。

本発明の合金物質を用いて水素を吸蔵、放出させる際に必要な製造要素は、例えば、ステンレス鋼製の気密に封じられた合金水素化物用粉末容器等を使用すればよく、温度、耐圧、水素純性に対する考慮は、ほとんど必要ない。

金属水素化物の製造例を示せば、まず合金を製造する為の出発物質として、例えば、直径 8mm、長さ約 10mm、純度 99.9% の棒状チタンと、約 10mm 角、厚さ約 1.5mm、純度 99.2% の板状マンガン、および球径約 4mm、純度 99.5% の球状コバルトを一箱にアルゴン-クワトロで直接溶解する。できたボタン状 Ti-Mn-Co 合金を数個に分割してステンレス鋼製の水素化反応容器に入れ、室温下で、容器内を油回転ポンプ等で数分間攪拌する。その後、純度 99.9% の水素ガスを水素ガスポンプ等から前記反応容器に約 10 気圧も加えれば、直ちに水素を吸蔵しはじめ、例えば、合金重量 10g では、数分で 2~3 l の水素を吸蔵し、数 μ 以下の粉末状の Ti-Mn-Co 合金の

水素化物が生成される。

この際、水素化物生成熱が発生し、機分反応容器が加熱される。吸蔵された水素の放出は、従来のポンプと同様に、常温の下、そのままバルブ等を開ければよく、更に放出速度を上げたい時や、放出量を増やしたい時には、反応容器を加熱し、金属水素化物の解離平衡圧を上げればよい。このように水素の放出速度の調整は、絞り弁等を用いて、機分的に行いうる他、周囲の水素圧力や、温度を調整する事によっても可能である。水素の再充填も前記初期吸蔵時と同様の操作でよく、何度繰り返しても性能の劣化はない。

本発明組成の金属水素化物は、その可逆的な水素の吸蔵、放出時に、短時間に、比較的大きな反応熱が発生しうるので、冷暖房器用熱媒体としても利用する事が出来、更に金属水素化物は、周囲温度の変化に応じて可逆的に水素を吸蔵したり、放出したりしうるので、温度スイッチ、あるいは圧力スイッチにも応用する事が可能である。

以上説明したように、本発明に係る Ti-Mn-Co

系合金の水素ガス貯蔵体としての特別な利点を既知物質と比較すると、次のとおりである。

- (1) 単位重量当たりの水素吸蔵量(約2重量%)が TiFe, LaNi<sub>5</sub> より大である。
- (2) 単位体積当たりの水素吸蔵量(約8Hatom./cc × 10<sup>22</sup>)が既知物質中、最大である。
- (3) 水素化が非常に容易で、最初の水素化の際の待ち時間は、数分以内(常温, H<sub>2</sub>圧 10<sup>4</sup> / cc 下)である。
- (4) 水素化に際し、加熱脱ガス, 水素還元処理等の前処理は全く不要である。
- (5) 初期水素化で確実に数μ以下の微粉末となる。
- (6) 加圧水素ガス, 製造合金素材の純度は、それほど問題とならない。
- (7) 塊状のまま十分水素化しうる。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

#### 6 前記以外の発明者および代理人

##### (1) 発 明 者

住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社 内 山 敏 夫
住 所	同 所
氏 名	山 下 敏 夫

##### (2) 代 理 人

住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社 内 (6152) 弁理士 栗 野 重 孝